

**JP 1-162814**

**Patent number:** JP1162814  
**Publication date:** 1989-06-27  
**Inventor:** NISHIKAWA YUTAKA; others: 02  
**Applicant:** TORAY IND INC  
**Classification:**  
- **international:** D01F6/04  
- **european:**  
**Application number:** JP19870319851 19871216  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP1162814**

**PURPOSE:** To obtain the subject fiber of high strength and high modulus, low in creep, thus useful as an industrial fibrous material, by spinning a solution of a polymer produced by chemically crosslinking treatment of high-molecular weight polyethylene followed by hot drawing of the resultant undrawn yarn.

**CONSTITUTION:** A solution of a polymer which has been produced by chemically crosslinking treatment, using e.g., di-t-butyl peroxide, of polyethylene with a weight-average molecular weight of  $\geq 700,000$  (pref.  $\geq 2,000,000$ ) is spun and the resultant undrawn yarn is put to hot drawing pref. at 100-160 deg.C by a factor of  $\geq 25$ , thus obtaining the objective fiber.

## ⑱ 公開特許公報 (A) 平1-162814

⑤Int.Cl. D 01 F 6/04 C 08 F 8/00 C 08 L 23/06 D 01 F 6/46	識別記号 MFW LDD	序内整理番号 A-6791-4L 7311-4J 7224-4J A-6791-4L	④公開 平成1年(1989)6月27日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)
---	--------------------	--	--

⑨発明の名称 新規なポリエチレン繊維の製法

⑩特願 昭62-319851  
 ⑪出願 昭62(1987)12月16日

⑫発明者 西河 裕 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内  
 ⑬発明者 三吉 威彦 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内  
 ⑭発明者 藤岡 幸太郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業内  
 ⑮出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明細書

## 1.発明の名称

新規なポリエチレン繊維の製法

## 2.特許請求の範囲

重量平均分子量が7.0万以上のポリエチレンを、化学架橋処理したポリマーの溶液を紡糸し、得られた未延伸糸を熱延伸することを特徴とする新規なポリエチレン繊維の製造方法。

## 3.発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は高強度・高弾性率を有し、かつクリープの低い新規なポリエチレン繊維の製造方法に関するものである。

## (従来の技術)

ポリエチレン繊維は軽くて耐薬品性に優れる、比較的安価であるなど産業用繊維素材としての優れた性質を有している。

近年、産業用繊維素材としてこれを使用する製品の省エネルギー化、高機能化に対応するため軽く、強度、弾性率の高い繊維素材が要求されてき

た。

この要求を満足するポリエチレン繊維を製造する方法として、高分子量ポリエチレンの溶液を紡糸し、冷却して得たゲル状のフィラメントを高倍率に熱延伸する方法が特開昭55-107506号公報、特開昭58-5228号公報等に開示されている。

これらの方で得られる高強度・高弾性率ポリエチレン繊維は、その特性故に特に高い強度と高い弾性率が要求される産業用繊維用途、例えばロープ、スリング、各種ゴム補強材、各種樹脂の補強材およびコンクリート補強材などに有用性が期待されている。

しかしながら上記の方法で得られる高強度・高弾性率ポリエチレン繊維は高い強度を有してはいるが、通常のポリエチレン繊維と同様に荷重下での伸び、すなわちクリープが高いという欠点を有する。このため産業用繊維素材としてこれらの高強度・高弾性率ポリエチレン繊維を用いた場合、多くの支障を生ずることになる。例えば、これら

の繊維を用いたロープは荷重により徐々に伸びてくという問題を生じる。また、これらの繊維を光ファイバー等のテンションメンバーとして用いた場合には、張力を担うべきテンションメンバーの伸びが時間とともに進行する。このため、テンションメンバーに支えられるべき光ファイバー等に張力がかかるようになり、その機能が低下したり、破断に至るようになるなどである。

そこで、上記のような高強度・高弾性率ポリエチレン繊維のクリープ特性を改善できれば産業用繊維素材として、その用途が大きく広がると考えられる。

ポリエチレンのクリープ特性を改善する方法としては架橋処理を行うことが知られている。

特開昭60-59172号公報にはポリエチレンの延伸糸に、また特開昭60-240433号公報には延伸前または延伸中のゲル状フィルムまたはテープに放射線を照射し架橋処理を施す方法が記載されている。しかしながら、これら的方法では放射線を照射する際に架橋だけでなく分子鎖

の切断も同時に起こり、強度の低下が避けられない。

また、ジャー・デボア、エイチ・ジャー・ファンデンベルグ、及びエイ・ジャー・ペニングス；ポリマー第25巻513～519ページ(1984) [J. de Boer, H. J. van den Berg, A. J. Pennings; POLYMER, Vol. 25 (1984), P. 513～519] には乾燥したゲル状繊維に溶剤に溶かした架橋剤を含浸させ溶剤をとばした後延伸と同時に架橋処理を施す方法が記載されている。さらに特開昭61-293229号公報には耐熱性の改良が目的であるが、ポリエチレンのゲル状物に架橋剤を含浸させ成形する方法が記載されている。ところがこれらの方法においては、延伸あるいは成形中に架橋が進むため配向、結晶化が阻害され、やはり高強度・高弾性率を得ることが困難である。

従って、上記のような方法で得られる架橋ポリエチレン繊維は一般に機械的特性が多くの産業用

繊維用途において充分とならない。

#### (本発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は産業用繊維素材として有用な高強度・高弾性率を有し、かつクリープの低いポリエチレン繊維の製造方法を提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明は、重量平均分子量が70万以上のポリエチレンを化学架橋処理したポリマの溶液を紡糸し、得られた未延伸糸を熱延伸することを特徴とする新規なポリエチレン繊維の製造方法に関する。

本発明でいうポリエチレンは、本発明の効果を損なわない範囲内で少量の例えは10モル%以下のプロピレン、ブチレン、ベンテン、ヘキセン、4-メチルベンテンなどの他のアルケンあるいはエチレンと共に重合しうるビニルモノマー等の1種あるいは2種以上が共重合されたものあるいは少量のポリプロピレン、ポリブテン-1等のポリオレフィンをポリエチレンと混合したものであってもよい。

本発明の方法に用いるポリエチレンの分子量は

重量平均分子量が70万以上、好ましくは150万以上、さらに好ましくは200万以上とする必要がある。

一般に分子量が高いほど繊維内部に分子鎖末端等の欠陥部が少くなり、強度が高くなるが、産業用繊維素材としてなんら問題なく使用できるポリエチレン繊維を得るためにには重量平均分子量が70万以上のポリエチレンを用いる必要がある。また、分子量が高いものほどクリープを低下させる効果が大きいことからも重量平均分子量が70万以上が必要である。

本発明でいう化学架橋処理したポリマ(以下架橋ポリエチレンと記す)とはポリエチレンに架橋剤を用いて架橋を施したものと意味しており、実質的に架橋しているポリマを含んでいれば特に限定はないが、均一に溶剤に溶解されるよう架橋の程度が低く、粉末状のものが適当である。また、化学架橋処理ポリマと未架橋ポリマの混合物であっても差し支えない。

上記の架橋剤として特に限定はないが、ジーハ

一アチルバーオキサイド、ジークミルバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ヒーブチルバーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ヒーブチルバーオキシ)ヘキシン-3、ヒーブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(ヒーブチルバーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ヒーブチルバーオキシソプロビルカーボネート、ベンゾイルバーオキサイドなどの有機過酸化物、トリアリールイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シランなどの2以上のビニル基を有する有機化合物、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アソビスイソブチロニトリルなどのジアゾ化合物あるいはこれら2種以上の混合物などが使用できる。

上記の架橋ポリエチレンを調製する方法としては特に限定はないが、例えば次のような方法がある。

ポリエチレンの融点未満の温度でポリエチレンを架橋することのできる架橋剤とポリエチレンの

粉末を、架橋剤を溶解できるがポリエチレンを溶解できない揮発性の溶剤にいれて搅拌する。次にポリエチレンの融点未満の温度で溶剤を蒸発させることによりポリエチレンの各粒子の表面に架橋剤を均一に付着させる。この架橋剤を付着させたポリエチレンの粉末をポリエチレンの融点未満の温度で熱処理し架橋を施す。ポリエチレンの融点以上の温度で熱処理するとポリマーラジカル間の融着が起こり溶剤への溶解性が劣ることがある。

この架橋の程度は架橋ポリエチレンの調製に用いるポリエチレンの分子量、架橋剤の種類、量、熱処理温度、時間などによっても異なるが、強すぎると架橋ポリエチレンの分子が溶剤に均一に溶解しなくなることがある、弱すぎるとクリープを低下させる効果が小さくなることがある。それ故、架橋の程度は事前の実験により適切な程度となるようにしておく必要があるが、これは容易に決めることができる。

一般に架橋剤の使用量はポリエチレンに対して0.05wt%以上、10wt%以下が好ましく、熱

処理温度は80℃以上、ポリエチレンの融点未満の温度が好ましい。

本発明の方法では、まず架橋ポリエチレンの溶液を調製する。

ポリマの溶液を形成するために使用する溶剤としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素およびこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。通常架橋ポリエチレンはこれらの溶剤をもってしても60℃以下では溶解せず、100℃以上に加熱することが多いため低沸点の溶剤は好ましくない。好適な溶剤としてはデカリン、キシリレン、テトラリン、ノナン、デカン、n-バラフィン、灯油、バラフィンオイルなどが挙げられる。また、バラフィンワックスおよびナフタレンなどの常温で固体のものも使用し得る。

本発明で用いる架橋ポリエチレンの溶液のポリマ濃度には特に限定はなく溶解時の均一性、紡糸時の吐出安定性、曳糸性、糸条走行性および延伸時の製糸性などの面から適切な溶液粘度となるよ

うに選択されるが、1~15重量%の範囲が適当である。

本発明の方法において、上記の架橋ポリエチレン溶液を通常のギャボンプと紡糸ノズルを用いて纖維状に吐出させ、冷却固化させて纖維化するが、この紡糸方法としてはいわゆる乾式紡糸、湿式紡糸、ノズルから押出された溶液を一旦気体部分を通過させた後、凝固浴に落き糸条を凝固させるいわゆる乾湿式紡糸、ノズルから押出された溶液を冷却して、一旦ゴム状ゲル糸条を形成させるいわゆるゲル紡糸、ノズルから押出された溶液を冷却剤と凝固剤からなる浴に導き、ゲル化、凝固させる特開昭61-113813号公報に記載の紡糸方法（以下ゲル湿式紡糸と呼ぶ）などが適用できるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。ただし、高い引張強度のポリエチレンフィラメントが得やすいことおよび単糸間融着の少ないポリエチレンマルチフィラメントが得やすいことからゲル湿式紡糸を適用するのが好ましい。なぜならポリエチレンマルチフィラメントに単糸間の

接着が多いとフィラメント全体の引張強度が低下するばかりか樹脂との接着性が低下したり、加熱時の強力利用率が低下したりするなどの問題が起ころるからである。

上記方法で紡糸された糸条に溶剤が残存する場合、抽出剤により残存溶剤を抽出するのが好ましい。糸条中の残存溶剤を除去すれば乾燥または熱延伸等の方法で除去すると、溶剤が蒸発する際に单糸間接着が生じることがあるからである。抽出剤により糸条中の残存溶剤を除去すれば乾燥、熱延伸を行っても单糸間接着は生じない。

なお、抽出糸条は乾燥により抽出剤を除去した方が、後の熱延伸工程において製糸性が良くなるので好ましい。

上記方法で得られたポリエチレン未延伸糸は引続き熱延伸に供される必要がある。

このポリエチレン未延伸糸は冷延伸でも延伸することはできるが、この場合、産業用繊維素材としてなんら問題なく使用できるような高強度・高弾性率のポリエチレン繊維を得ることができない。

このポリエチレン未延伸糸の熱延伸における延伸温度には特に限定はないが、80～160℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは100～160℃である。なお、延伸時の加熱媒体としては加熱ロール、熱板、加熱气体浴、加熱液体浴および加熱ピンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

熱延伸における延伸倍率は高強度・高弾性率を得られるよう10倍以上、好ましくは20倍以上さらに好ましくは25倍以上に設定するのが適当である。

なお、延伸は1段でも多段で行ってよい。

本発明の方法により得られる延伸糸は、高強度、高弾性率を有するばかりか、繊維中に架橋構造が含まれるので、繊維内部での分子あるいはフィブリルの滑りが抑制され、クリープの低い糸となる。

従って、本発明の方法では単糸強度30g/d以上、単糸ヤング率1000g/d以上で、かつ20℃において破断強力の1/10荷重下に60日間置いた時のクリープが2%以下であるポリエチレン繊維を得ることもできる。

リエチレン繊維が容易に得られ、また単糸強度40g/d以上、単糸ヤング率1400g/d以上で、かつ20℃において破断強力の1/10荷重下に60日間置いた時のクリープが2%以下であるポリエチレン繊維を得ることもできる。

#### (実施例)

次に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、引張強度、初期弾性率およびクリープは次の条件で測定した。

#### 引張強度、初期弾性率測定条件

測定雰囲気：20℃、相対湿度65%

装置：東洋ポールドウィン社製

テンションUTM-4引張試験機

試料：単糸250mm

引張速度：300mm/min

初期弾性率：強度曲線の原点における傾きから求めた。

#### クリープ測定条件

測定雰囲気：20℃、相対湿度65%

荷重：破断強力の1/10

なお、ここでいう破断強力とは単糸引張強度と繊度の積を意味する。また、クリープは次式により求めた。

$$\text{クリープ}(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

$L_0$ ：サンプルに荷重をかけた直後の長さ(初期長)

$L$ ：60日間サンプルに荷重をかけ、荷重がかかった状態で測定した長さ

#### (実施例1)

重量平均分子量が300万の直鎖状高密度ポリエチレンの粉末に、このポリエチレンの0.05質量%のt-ブチルバーオキシソプロピルカーボネートを溶解した三塩化三フッ化エタンを注ぎ、搅拌した後室温で三塩化三フッ化エタンを蒸発させた。

この架橋剤を付着させたポリエチレンに窒素雰囲気中で125℃、2時間30分の熱処理を施し

(この温度におけるチープチルバーオキシソブロビルカーボネートの半減期は30分程度であるので、反応は十分進んでいるものと考えられる。)架橋した。

次に上記架橋ポリエチレンを灯油に180℃の温度で溶解しトータルで5.0重量%のポリエチレン溶液を調製した。

この溶液を170℃で孔径1mm、孔数10のノズルから5mmの距離だけ空気層を通過させた後、上層が水、下層が三塩化三フッ化エタンで構成された2層構造の紡糸浴で冷却後、凝固させ集束して凝固糸条を得た。紡糸浴の温度は10℃であり、上層(水)の厚さが80mm、下層(三塩化三フッ化エタン)の厚さを230mmとした。また、凝固した糸条は7.5m/分で引取った。

前記凝固糸条を引続き5℃の三塩化三フッ化エタンからなる抽出浴を通して、糸条中に残存する灯油を抽出して、乾燥後、135℃の熱板を用いて、10倍に延伸してからワインダーで巻取った。

この1段延伸糸をさらに145℃の熱板を用い

て6.5倍に延伸した結果、糸物性は次のとおりであった。

単糸強度	: 0.86d
単糸引張強度	: 4.9g/d
単糸初期弾性率	: 1840g/d

また、この延伸糸に荷重をかけ2.0℃で60日間放置したが、クリープは0.31%と小さなものであった。

#### (実施例2)

チープチルバーオキシソブロビルカーボネートの量を0.1重量%とした以外は実施例1と同様に架橋したポリエチレンと架橋を施していない重量平均分子量が300万のポリエチレンを1:9の割合で混合し、灯油に180℃の温度で溶解しトータルで5.0重量%のポリエチレン溶液を調製した。

この溶液を実施例1と同様に紡糸、抽出、乾燥後、135℃の熱板を用いて、9倍に延伸してからワインダーで巻取った。

この1段延伸糸をさらに145℃の熱板を用い

て4倍に延伸した結果、糸物性は次のとおりであった。

単糸強度	: 1.6d
単糸引張強度	: 4.7g/d
単糸初期弾性率	: 1460g/d
クリープ	: 1.62%

#### (比較例1)

重量平均分子量が300万の直鎖状高密度ポリエチレンの粉末を灯油に180℃の温度で溶解し5.0重量%のポリエチレン溶液を調製した。

この溶液を実施例1と同様の方法で紡糸、抽出、乾燥後、10倍に延伸し1段延伸糸を得た。

この1段延伸糸をさらに145℃の熱板を用いて6倍に延伸しトータルで60倍の延伸糸を得た。この延伸糸は強度5.6g/d、ヤング率1780g/dと高い物性を示したが、クリープは4.2%と高い値であった。

#### (比較例2)

重量平均分子量が15万の直鎖状高密度ポリエチレンを実施例1と同じ方法で架橋し、灯油に1

70℃の温度で溶解し1.5重量%のポリエチレン溶液を調製した。

この溶液を実施例1と同様の方法で紡糸、抽出し、乾燥した糸条を延伸せずにワインダーで巻取った。

次に得られた未延伸糸を135℃の熱板を用いて3.6倍に延伸した。この延伸糸はポリマの分子量が低いため強度1.2g/d、ヤング率3.9.0g/dという低い物性であった。また、クリープは5%を超えてしまった。

#### (発明の効果)

以上のように本発明の方法によれば産業用繊維素材として有用な高強度・高弾性率を有し、かつクリープの低い新規なポリエチレン繊維を得ることができる。

特許出願人 東レ株式会社